

НАНОСТРУКТУРЫ В ПРИРОДНЫХ МЕЛАНОПРОТЕИНОВЫХ ВОЛОКНАХ: ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ

Физика низкоразмерных объектов нанометрового масштаба сформировалась в отдельную, динамично развивающуюся область на рубеже XX и XXI веков. Уникальные свойства данных объектов являются мощным стимулом для создания новых материалов. Вместе с тем в природе давно существуют материалы, включающие в себя наноструктуры, - это меланопротеиновые волокна. Яркий пример такого волокна – человеческий волос.

Характерный диаметр наиболее распространенного скальпового волоса – 50 - 70 мкм. Молекулярная структура на 90 % образована матричным и фибрильным белками–кератинами, состоящими из 507 аминокислот в форме α -спирали. Важно отметить, что α -кератин естественным образом ассоциируется в молекулярные трубки внешним диаметром 10 нм и внутренним 7 нм. Длина элементарной трубки – 60-80 нм. Стенка трубки образована 8 перекрывающимися белковыми нитями, каждая из которых состоит из 4 димеризованных спиралей α -кератина. Трехмерное расположение трубок фиксируется аморфной матрицей, состоящей из кератинов неспиральной модификации. Структура стабилизируется водородными связями, обеспечивающими уникальные прочностные характеристики волокна. Хорошо пигментированный волос также содержит диффузорнораспределенные компактные ($0.3 \times 0.3 \times 0.7 \text{ мкм}^3$) гранулы, содержащие полимеризованный индол-хинон. Основной химической связью, фиксирующей структуру волокна, является серный “мостик” -S-S-, возникающий из S-H групп цистеинов.

В работе с помощью метода ЭПР изучаются парамагнитные и релаксационные свойства скальпового волоса. В X-диапазоне спектр ЭПР состоит из узкой 4 - 6 Г и широкой ΔH (300 К) \sim 50-200 Г компонент различной интенсивности. Узкая линия, χ_s (300 К) $\sim 4 \times 10^{15}$ спин/г, обусловлена семихинонными группами и связана с пигментом.

Широкий сигнал, χ_s (300 К) $\sim 1 \times 10^{20}$ спин/г, содержит неразрешенную структуру и меняет свою форму от образца к образцу. При охлаждении ширина этого сигнала возрастает, достигая при $T = 80 \text{ К}$ $\Delta H = 1000 \text{ Г}$. Для всех образцов наблюдались температурные зависимости спиновой восприимчивости, характерные для высокомолекулярных аморфных полимеров с резким переходом в состояние стекла при $T < 150 \text{ К}$. Совместно с данными по влиянию радиационного разупорядочения температурное поведение параметров широкого сигнала позволяет связать его с белковой подсистемой.

Мы считаем, что локальные моменты, определяющие ЭПР-сигнал кератина, принадлежат аромосодержащим аминокислотам – тирозину, триптофану и фенилаланину и локализованы на бензольном кольце. При достаточно близком расположении данных аминокислот ароматические кольца выстраиваются параллельно друг другу, образуя кластеры, в результате чего, происходит пере-

распределение электронной плотности и становится возможным движение спина как внутри кластера, так и в пределах всей молекулы кератина. Делокализация моментов по спирали осуществляется с помощью аминокислот цистеинов, выполняющих роль мостиков между кластерами.

Посредством компьютерного моделирования с учетом известных параметров спирали был выполнен макет α -кератина. Полученные данные позволили определить расположение кластеров в белке, их количество и структуру и подтвердили ранее выдвинутые предположения.